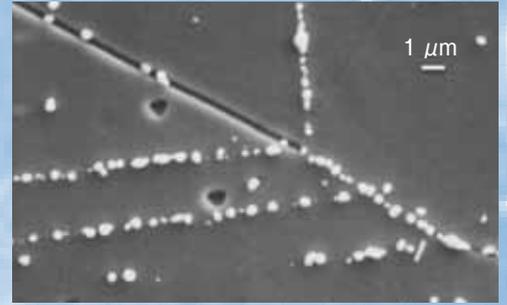


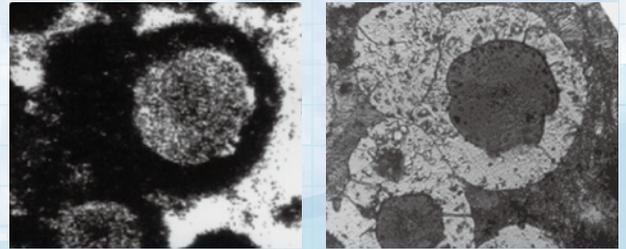
水素をみる

— 鋼中水素の可視化 —



銀デコレーション法による鋼中の水素分布の可視化例
鋼中の水素と反応して球状のAg粒子が析出する。
(出典:秋山英二ら,“銀デコレーション法を用いた鉄鋼中の水素の可視化”,2013,日本金属学会誌)

鋼中に水素が侵入することで発生する水素脆化は、従来から多くの研究者がそのメカニズムの解明に取り組んでいるが、統一的な見解は得られていない。しかし、水素ステーションなどの新しい分野でも水素脆化への対応はますます重要になってきている。水素脆化のメカニズム解明にまず必要となる鋼中水素の可視化技術について、概要を紹介する。



SIMSによる鋼中の水素分布の可視化例
パーライト相、フェライト/グラファイト界面に重水素が多く存在(左写真白い部分)している。
(写真提供:上智大学・高井 健一氏)

水素社会の実現に不可欠な水素脆化対策

建築物の高層化や自動車の燃費改善などを実現するために、高強度鋼は現代社会に欠くことのできない材料である。その一方で超高力ボルトや自動車の超高強度骨格材などでは、外見上ほとんど塑性変形を伴わずに、突然脆性的に破壊する「遅れ破壊」が起きることがあった。これは、降伏強度が1,000 MPaを大きく上回るような鋼材で起きることがあり、この原因として、腐食によるカソード反応により、鋼中に水素が入り込むことによる水素脆化が挙げられていたが、詳しいメカニズムは明らかになっていない。低強度の材料を使うなど経験的な知見による対策を施すにとどまっていた。

また近年、次世代のエネルギーとして水素に注目が集まり、燃料電池自動車(FCV: Fuel Cell Vehicle)が開発され、FCV用の水素ステーションの実証研究が進んでいる。水素ステーション



水素ステーション

では、水素は高圧で貯蔵される。このため高圧の水素に曝露される材料の耐水素脆化性の評価、水素脆化が起こる可能性が有る場合にはその対策が来るべき水素社会の実現には必須となる。

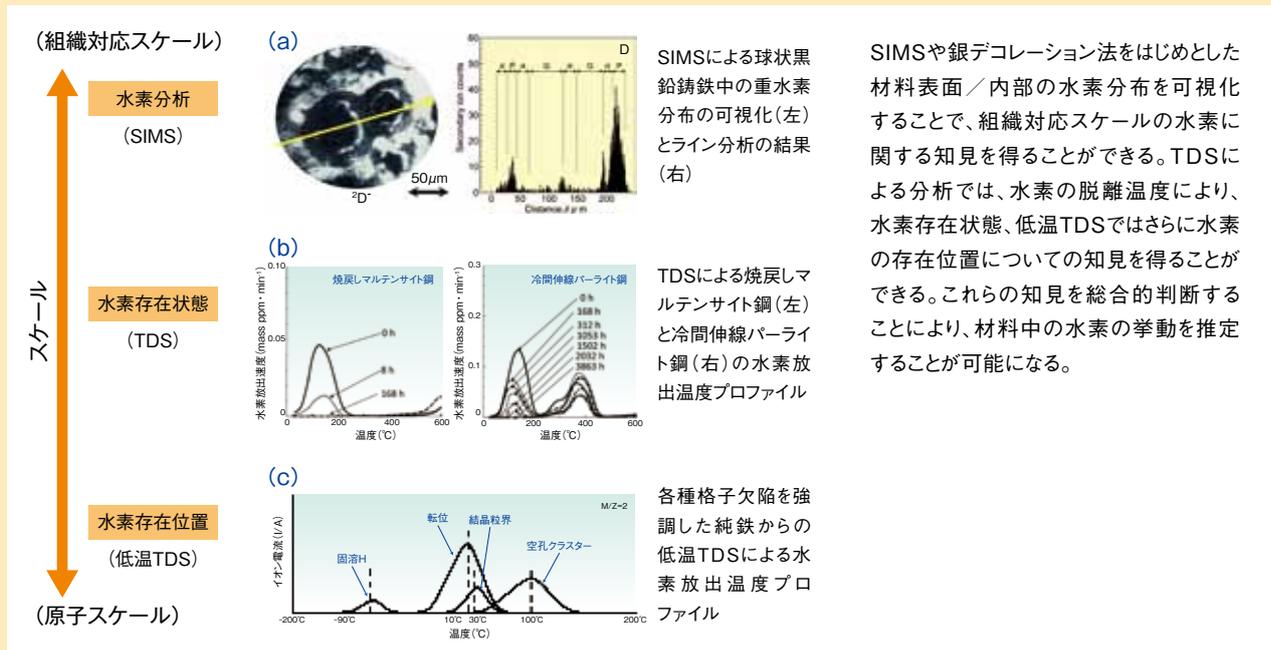
このように、従来までのインフラストラクチャー分野、自動車分野に加えて、水素社会の実現においても、鋼材の水素脆化対策への関心は高まっている。

しかし、水素脆化のメカニズムはさまざまな説が提唱され、定説が定まっていない状態が続いていた。近年、表面反応に伴う水素侵入と環境脆化プロセス研究、材料の脆化機構解明および脆化感受性の低減研究などとともに、水素の分布・存在状態の解析および脆化に寄与する水素の評価研究が行われ、着実に成果を上げている。なかでも鋼中水素の存在位置を確認することは、メカニズム解明の第一歩となる重要な研究分野である。以下、鋼中の水素分布の可視化、水素の存在状態の解析、水素存在位置の同定などの最新の研究成果を紹介する。

顕微鏡レベルから原子レベルまでの水素を把握

最も小さな元素である水素は金属中に容易に侵入し、その拡散速度は速い。実用環境下においては、材料中の水素濃度分布が刻々と変化することが予想され、その場観察は困難

● 金属材料中の各種水素分析 (組織対応～原子スケールまで) (図1)



(資料提供:上智大学・高井 健一氏)

である。またごく微量の、例えば0.1 mass ppm以下の水素が侵入した場合でも水素脆化による破壊が起こる可能性がある。そのため水素脆化の機構を考案するには、材料中の水素分析(量・存在位置・形態・分布状態など)が必須である。これまでさまざまな手法で鋼中の水素の分析技術が開発され、種々行われてきた(図1)。材料中の水素分析はそのスケールや得られる情報において、3つのグループに大別できる。

1つめは材料表面／内部の水素分布を可視化する方法で、金属組織対応スケールの水素に関する知見を得ることができる。ここに分類される代表的な方法は、トリチウムオートラジオグラフィ、水素マイクロプリント法、銀デコレーション法、二次イオン質量分析法(SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry)などであり、近年は表面電位測定による水素分布の可視化などの新しい方法も用いられている(連携記事を参照)。

例えば、SIMSは一次イオンビームを試料に照射し、質量分離された二次イオンの数を数えることにより化学組成や同位体組成を探る方法である。全元素の分析が可能で、水素のような軽元素を測定できる数少ない分析法の一つである。一例としてSIMSによる水素分布可視化の例を紹介する(図2)。高井らは、水素をチャージした試料を加熱することで、トラップされた水素が徐々に脱離していく様子が観察されている。これにより、フェライト組織、パーライト組織・フェライト／グラファイト界面、グラファイトの順に水素が脱離しやすいことが明らかになった。

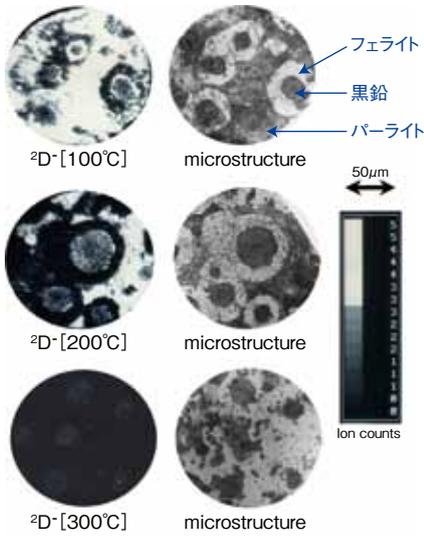
また、銀デコレーション法は銀イオンを含む溶液中で、材料表面から放出される水素により還元された銀粒子により水素を検出する方法で、比較的簡便で、解像度の高い可視化が

期待できる。物質・材料研究機構と九州大学はこの方法を用いて、すきま腐食内部の水素侵入分布のマッピングや単結晶ステンレス鋼の水素脆化による亀裂発生部や破断部の水素分布観察を行っている。一例として、ひずみを加えたSUS304鋼に銀デコレーション法を適用した結果を紹介する(図3)。銀デコレーション処理を行った試料表面をAFM(Atomic Force Microscope: 原子間力顕微鏡)で観察したところ、数10nmオーダーのAg粒子の分布が観察された。特にすべり線上に選択的に水素が存在していることが明らかになった。このように微細な組織構造と水素分布の関係性を明らかにすることも、水素脆化メカニズムの解明には欠くことのできない知見である。

2つめの金属組織に対応するスケールでは、水素とトラップの結合エネルギーの測定により、水素の存在状態の解析が行われている。これには水素の脱離温度により、水素存在状態に関する情報を得ることができる昇温脱離法(TDS: Thermal Desorption Spectroscopy, TDA: Thermal Desorption Analysis)が広く用いられている。

例えば、上智大学が行った焼戻しマルテンサイト鋼と冷間伸線パーライト鋼を試料に用いた試験では、200℃以下で水素が放出される低温側のピーク(拡散性水素)と、200～400℃で放出される高温側のピーク(非拡散性水素)の2つのピークが確認された。さらに実験を行った結果、より強いトラップサイト(高温側のピーク)から優先的に水素がトラップされ、強いトラップサイトが飽和すると、弱いトラップサイトに水素がトラップされるという、水素トラップのメカニズムの一端が解明

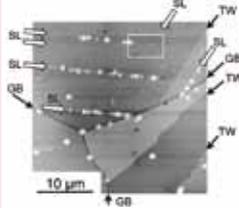
● SIMSを用いた鋼中の水素分布の可視化(図2)



低温ではフェライト、フェライト／黒鉛界面、パーライトから水素が脱離し、高温では黒鉛から水素が脱離することが分かる。

(資料提供:上智大学・高井 健一氏)

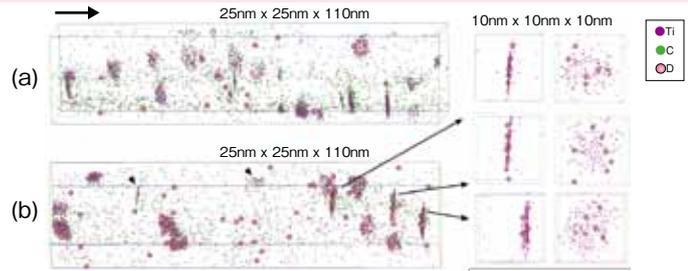
● 銀デコレーション法によるSUS304鋼の水素分布の可視化例(図3)



図中にすべり線(SL: Slip Line)、焼鈍双晶界面(TW: Twin boundary)、電解研磨で掘られた結晶粒界(GB: Grain Boundary)を示す。すべり線上に選択的なAg析出が認められる。

(写真提供:東北大学・秋山 英二氏)

● 3Dアトムプローブによる水素分布の可視化例(図4)



水素非チャージ試料(a)と水素チャージ試料(b)の比較。(b)ではTi原子近傍にD原子が偏在していることが分かる。

(Reprinted from Scripta Materialia, 63, 3, Jun Takahashi, Kazuto Kawakami, Yukiko Kobayashi, Toshimi Tarui, The first direct observation of hydrogen trapping sites in TiC precipitation-hardening steel through atom probe tomography, 264, 2010, with permission from Elsevier.)

されている。また、脆化に関与するのは拡散性水素で、非拡散性水素は脆化に直接影響を及ぼさないことも明らかになってきた。これらの結果から、水素の存在状態を明らかにすることによって、鋼中に侵入した水素の一部が水素脆化と強い関係があることが示された。

3つ目の低温TDS (L-TDS) では、原子レベルでの水素の存在位置についての知見を得ることができる。

従来は室温程度から開始していたTDSを-200℃の低温から測定できるL-TDSにより、低温側のピークをより詳細に解析できるようになったのである。ポテンシャルエネルギーとの相関から、現在、固溶水素、転位トラップ水素、結晶粒界トラップ水素、原子空孔トラップ水素を定量できるようになっている。さらに、近年、より直接的にトラップされた水素を観測できる三次元アトムプローブを用いた方法も提案されている(図4)。

● 解明の糸口が見え始めた水素脆化メカニズム

これまでの研究によって、さまざまな水素脆化のメカニズムが提唱されてきた。

上述の最新の分析・解析を交えた水素脆化に関する研究により、格子脆化理論、水素局部変形助長理論、水素助長塑性誘起空孔理論などが、水素脆化メカニズムとして支持されている(図5)。

格子脆化理論は、金属原子の格子間に水素が固溶し、原子間結合力が低下するために脆化が生じるとするものである。

水素局部変形助長理論は、転位に水素がトラップされることにより、転位の運動や発生が助長され、局所的な塑性変形が促進され、脆化に至ると説明する理論である。

また、水素助長塑性誘起空孔理論は、塑性変形により生じた空孔が、水素の存在によって安定化し、それが凝集・クラスター化することで、水素の直接作用ではなく原子空孔が延性的な破壊の進行を促進すると説明している。

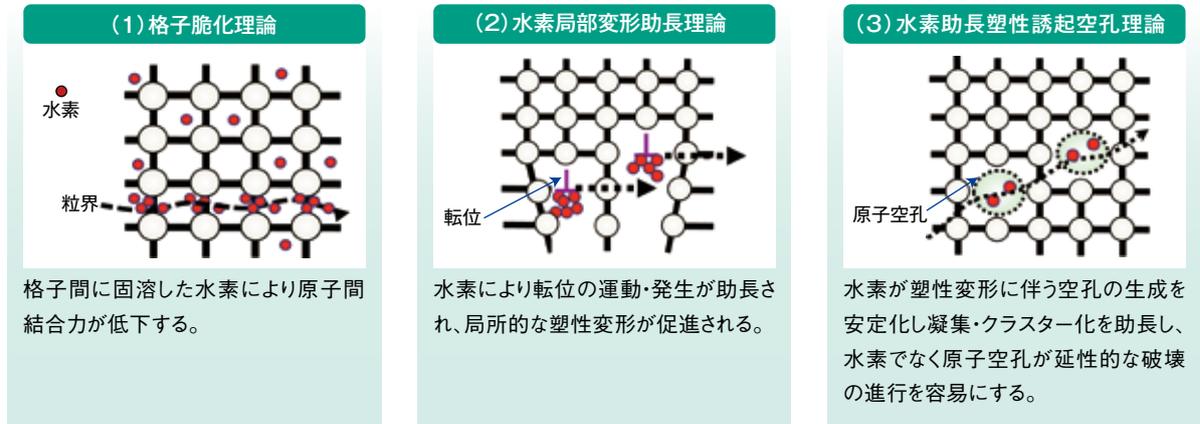
金属材料の表面に吸着した水素分子の一部が、金属内部に侵入して固溶する。そして、金属材料内で拡散しながら、格子欠陥、析出物、介在物などのサイトにトラップされる。このように水素がどこに、どのくらいの強さで、どのくらいの量がトラップされているかを把握できるようになってきたことで、水素脆化試験の結果をこれまで以上に詳細に解析することが可能になってきている。実際には多様な鋼種で、多様な環境条件の下で水素脆化が発生している。ここで紹介した3つの脆化メカニズムが複合した要因となっている可能性もあり、今後の研究が待たれる。

今後、水素脆化の研究はますます重要になる研究分野である。脆化メカニズムの解明により、超高強度かつ優れた耐水素脆化性能を持つ鉄鋼材料・金属材料の開発も可能になるはずである。

- 取材協力 上智大学・高井 健一氏
- 文 石田亮一

① 主な水素脆化メカニズムの模式図(図5)

現在、主として3つの水素脆化メカニズムが支持されている。鋼種や環境条件により、これらのメカニズムが複合して、実際の水素脆化の発生につながるものと推測されている。



(資料提供:上智大学・高井 健一氏)

水素脆化研究の基盤整備の取り組み

水素脆化の解明については、これまで統一的な試験手法がなく、研究者が独自に評価(試験)方法を開発しており、それぞれのデータを相互利用することが難しいという課題があった。

日本鉄鋼協会では、平成21年から4年間にわたり「水素脆化研究の基盤構築研究会」において、①水素脆化を適正に評価できる最適な水素添加法の提案、②欠陥検出と水素脆性における組織の機能、③水素脆化評価法、が検討された。これは一研究機関では解決の難しい共通基盤技術を構築することを目的とした取り組みである。

同会の成果の例として、供試材への水素添加方法(図6)と水素脆化評価方法を紹介する。

材料中への水素添加は、水素脆化実験には不可欠の操作であるが、数ppm以下の水素を一定期間安定に吸蔵させることは難しい。同会では、陰極電解水素チャージ法、浸漬法、水素ガス環境曝露法による水素添加の相互関係を明らかにした。

また、水素脆化評価方法については、一定の引張速度で破断まで試験して、破壊応力や延性低下から水素脆化感受性を評価する引張試験と、一定の荷重を負荷して破断まで

の時間や遅れ破壊限界応力、遅れ破壊発生限界水素量を求める定荷重試験が提唱されている。いずれも水素を添加しながら試験が行われる。そのほかにも、低ひずみ速度引張試験法(SSRT: Slow Strain Rate Test)、通常速度引張試験法(CSRT: Conventional Strain Rate Test)などとの試験結果を比較することで、相関関係が評価されている。これらによって、異なる試験の結果も相互に関連付け、外挿することが可能となり、過去のデータの有効活用が可能になり、研究の進展を大きく後押しするものと期待されている。

金属材料への主な水素添加方法(図6)

